

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СМЕШАННОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА-ВАНАДИЯ

Л.Ю. Садовская¹⁾, Т.В. Свиридова¹⁾, И.И. Азарко²⁾, В.Б. Оджаев²⁾, Д.В. Свиридов¹⁾

¹⁾Химический факультет Белорусского государственного университета,
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030, Беларусь, sviridov@bsu.by

²⁾Физический факультет Белорусского государственного университета,
пр. Независимости 2, Минск, 220030, Беларусь, odzhaev@bsu.by

Продemonстрирована возможность использования фотоиндуцированной полимеризации, протекающей в тонких пленках смешанного оксида молибдена-ванадия при УФ-облучении, в качестве основы нового фотолитографического процесса.

Введение

Фотохимические реакции, протекающие в тонких пленках полупроводниковых оксидов, сопровождающиеся генерацией неравновесных носителей заряда, открывают возможность создания новых фотолитографических процессов, в частности, базирующихся на фотоосаждении на поверхность оксида металлов из растворов [1]. В то же время, наличие у пленок химически-осажденных оксидов большого числа терминальных гидроксильных групп создает условия для протекания процессов фотоиндуцированной поликонденсации и открывает новые возможности по получению неорганических фоторезистов, характеризующихся высокой плазмо- и термостабильностью. Фоторезисты такого рода необходимы, в том числе, для создания высокостойких масок для глубокого ионного травления [2].

Цель настоящего исследования состояла в установлении механизма фотоиндуцированных процессов в тонких пленках смешанного молибден-ванадиевого оксида, полученных полимеризацией соответствующих оксокислот, а также в изучении возможности использования пленок такого рода в качестве фоторезистивного материала.

Основная часть

Пленки $V_2O_5:MoO_3$ наносились путем полива 0,5 М водного раствора смешанной молибден-ванадиевой оксокислоты на вращающуюся подложку (гидрофилизированное стекло либо кремний) при скорости вращения 2300 об./мин. Раствор смешанной оксокислоты был получен методом ионного обмена из смеси растворов парамолибдата и метаванадата аммония с использованием катионита КУ-2 в Н-форме [3]. Мольное соотношение $V:Mo$ в смешанной оксокислоте-прекурсор составляло 3:2. Использование в качестве фоточувствительного слоя смешанного оксида позволило обеспечить высокий уровень аморфизации, что важно с точки зрения достижения высокой разрешающей способности. Полученные оксидные пленки облучались с использованием ультрафиолетовой (УФ) лампы Philips TUV 15 (длина волны 253,7 нм, интенсивность $\sim 1,4$ мВт/см²) с использованием кварцевого фотошаблона в виде параллельных дорожек. Проявление топологического рисунка проводилось в 0,1 М растворе уксусной кислоты. Время проявления составляло 5 минут. Проявленные образцы тща-

тельно промывались в дистиллированной воде и сушились в темновых условиях на воздухе.

Полученные таким образом пленки характеризуются высокой эластичностью и адгезией к подложке. По данным исследования методом атомно-силовой микроскопии среднее квадратичное отклонение профиля поверхности для пленок такого рода не превышает 25 нм. УФ-облучение пленок $V_2O_5:MoO_3$ приводит к уменьшению микрорельефности их поверхности (среднее квадратичное отклонение профиля поверхности после облучения снижается до 7-10 нм), что является результатом протекания объемной сшивки в пленке $V_2O_5:MoO_3$, обусловленной фотоактивированием олигомерных остатков и стимулирования их поликонденсационной активности.

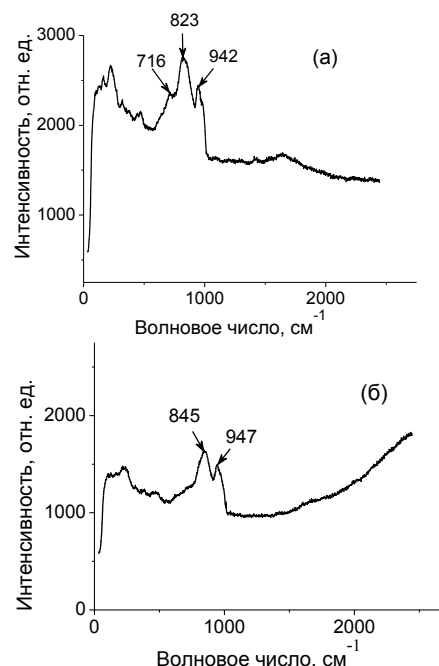
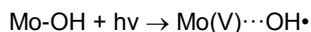


Рис. 1. КР-спектры пленок $V_2O_5:MoO_3$ до облучения (а), после УФ-облучения в течение 5 минут (б).

О характере фотоиндуцированных процессов, протекающих в пленках $V_2O_5:MoO_3$ в условиях УФ-облучения, свидетельствуют и изменения в КР-спектрах в результате экспонирования: из рис. 1 видно, что облучение сопровождается быстрой деградацией пика в области 716 см⁻¹, соответствующего колебаниям группы V-O-H [4], что указывает на протекание поликонденсационных

процессов с переходом оловых связей в оксоловые [5]. Одновременно наблюдается расширение пика в области 823 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям группы V-O-V [4] и его сдвиг в область более высоких частот, что позволяет сделать вывод о преимущественном образовании гетероатомных мостиковых структур V-O-Mo.

По данным ЭПР-спектроскопии в смешанно-оксидных пленках $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ весь молибден находится в состоянии Mo(VI) и одновременно имеется большое число центров V(IV), концентрация которых примерно соответствует содержанию молибдена, ионы которого изоморфно замещают ионы ванадия в структуре гидратированного пентаоксида ванадия. В отличие от пленок MoO_3 облучение пленок $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ не сопровождается накоплением восстановленных форм Mo(V). Это указывает на то, что захваченные на имеющихся в пленках редокс-центрах неравновесные носители заряда эффективно вовлекаются в процесс поликонденсации. Схематически реакции, протекающие в пленке $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ при облучении, можно представить следующим образом:



Принудительная поликонденсация в пленке $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$, протекающая на облучаемых участках, придает ей нерастворимость в кислых средах, что позволяет использовать такие пленки в качестве неорганического фоторезистивного материала. Как видно из рис. 2, кратковременное (5 мин) облучение пленок $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ через фотошаблон и последующее травление в растворе уксусной кислоты приводит к формированию микродорожек, характеризующихся высокой крутизной края (свыше 80°) и отсутствием дефектов. Для получаемого топологического микрорисуна характерно высокое аспектное отношение (толщина пленки составляет 1 мкм при ширине дорожки 20 мкм), а скорость травления необлучен-

ных участков пленки в ходе проявления достигает 1,5 мкм/мин.

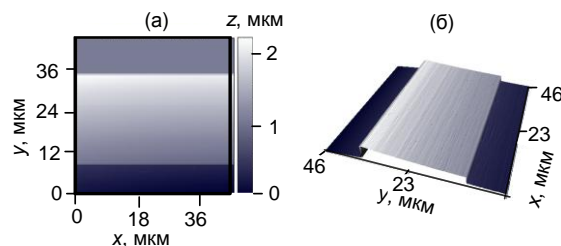


Рис. 1. Двумерное (а) и трехмерное атомно-силовые изображения (б) для дорожки травления, полученной на поверхности пленок ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ за счет УФ-облучения с использованием фотошаблона.

Закключение

Таким образом, возможность индуцирования под действием УФ-облучения процессов поликонденсации в пленках ксерогелей смешанных молибден-ванадиевых оксидов, полученных из соответствующих оксокислот, позволяет использовать их в качестве неорганических фоторезистивных материалов, растворимость которых управляется низкими дозами облучения ($\sim 0,1\text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$).

Список литературы

1. E.V. Skorb, D. Grützmacher, D. Sviridov et al. *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 315301 – 315305.
2. Chudnovskii F.A., Stefanovich G.B. // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 98. P.137-145.
3. Sviridova T.V., Stepanova L.I., Sviridov D.V. In: *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications* / ed. by M. Ortiz et al. NY. 2012. P.147-179.
4. Авдеев В.И., Жидомиров Г.М. // *Журнал структурной химии*. 2005. Т.46. С.599-612.
5. Livage J., Henry M., Sanchez C. // *Progr. Solid State Chem.* 1988. V. 18. P.259-341.

PHOTOINDUCED PROCESSES IN THIN FILMS OF MOLYBDENUM-VANADIUM MIXED OXIDE

L. Sadoyskaya¹⁾, T. Sviridova¹⁾, I. Azarko²⁾, V. Odzhaev²⁾, D. Sviridov¹⁾

¹⁾Department of Chemistry, Belarusian State University, Leningradsкая, 14, Minsk, 220030, Belarus, sviridov@bsu.by

²⁾Department of Physics, Belarusian State University, Nezavisimosti Av., 2, Minsk, 220030, Belarus, Odzhaev@bsu.by

The structural alterations in the thin films of mixed oxide $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ induced by UV irradiation have been investigated. The smooth defect-free $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ films with the root mean square roughness below 25 nm were prepared via spin coating of the mixed molybdenum-vanadium oxoacid (with V:Mo molar ratio of 3:2) obtained by ion-exchange method. The Raman spectroscopy measurements have evidenced that the irradiation with 254 nm line of Hg lamp results in the mass generation of oxygen-bridge bonds, with preferential production of Mo-O-V bridges. The ESR measurements permits a conclusion that the mechanism behind photoproduction of these additional bonds involves generation of hydroxyl radicals accompanied with localization of photoelectrons at the molybdenum centers followed by extraction of water molecules and recovery of Mo(VI) centers. Since $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ loses their ability to dissolve in acidic aqueous solutions, the topological patterns at glass or silicon can be obtained by exposure through photomask and treatment in 0.1 M acetic acid. This opens fresh opportunities in development novel photolithographic techniques employing inorganic resists.